

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 03 B 37/018  
G 02 B 6/00識別記号 庁内整理番号  
3 5 6 Z-8821-4G  
A-7036-2H⑭ 公開 平成1年(1989)6月28日  
6-28-89

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ用母材の製造方法

⑯ 特 願 昭62-322955

⑰ 出 願 昭62(1987)12月22日

⑱ 発 明 者 金 森 弘 雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑲ 発 明 者 石 黒 洋 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑲ 発 明 者 浦 野 章 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑲ 発 明 者 大 賀 裕 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光ファイバ用母材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に純粋な石英ガラスのコアを有する

光ファイバ用母材を作製するにあたり、コア用の純石英ガラス微粒子堆積体を加熱により透明化する工程において、該堆積体を脱水・還元剤ガスを含む不活性ガス雰囲気下、温度900～1100℃の範囲内で加熱することにより脱水・還元処理した後透明化することとを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

(2) 脱水・還元剤ガスが  $\text{CCl}_4$  及び  $\text{O}_2$  からなりかつ両者のモル濃度比が  $0.5 \leq \text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 1$  の範囲内のものである特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用コア母材の製造方法。

(3) 脱水・還元剤ガスが  $\text{CO}$  及び  $\text{Cl}_2$  からなるものである特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(4) 脱水・還元剤ガスが  $\text{SOCl}_2$  である特許請求

の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(5) 脱水・還元剤ガスが  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  である特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(6) 不活性ガスが  $\text{He}$  である特許請求の範囲第1ないし第5項のいずれかに記載される光ファイバ用母材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光ファイバ用母材の製造方法に関し、詳しくはコアが実質的に純粋な石英ガラスからなる光ファイバのコア用母材の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

コアが実質的に純粋な石英( $\text{SiO}_2$ )ガラスからなる光ファイバは、コアにその屈折率を調整するための添加物(最も一般的には  $\text{GeO}_2$ )を含む光ファイバに比べ、添加物の存在に起因する放射線或いは水素により誘起される伝送損失

の増加が少ないため、放射線環境下或いは水素が拡散浸入する危険のある環境下で使用する光ファイバケーブル用として信頼性が高く有用である。さらに、放射線や水素への暴露のない初期状態においてもコアに添加物を含まないことによりレイリー散乱を低く抑えることができ、低損失な光ファイバを実現できる。

このような純粋石英コア光ファイバの構造の具体例を表 1 にまとめる。クラッドとしてフッ素添加石英ガラス ( $F-SiO_2$  ガラス) 或いは低屈折率樹脂を用いることにより、種々の構造の光ファイバを構成できる。

(3)

表 1 純粋石英コア光ファイバの構造例

番号	ファイバの種類	クラッド	コア径	コア・クラッド間の屈折率差
1	シングルモードファイバ	$F-SiO_2$ ガラス	4~10 $\mu m$	0.5~0.8%
2	ステップインデックスファイバ	$F-SiO_2$ ガラス	50~100 $\mu m$	0.5~1.0%
3	〃	低屈折率樹脂	100~400 $\mu m$	1.0%以上

(4)

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

従来、この種の光ファイバのコア部を合成する生産性に優れた手段としては、VAD法のようによりガラス原料の火炎加水分解反応により $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子の堆積体を合成し、然る後に加熱脱水処理及び加熱透明化する方法がある。

ところが、この種の方法で作製したコア用母材を用いた純粋石英（以下純 $\text{SiO}_2$ とも称す）コア光ファイバにおいては波長 $0.63\mu\text{m}$ における吸収が大きくなるという問題が生ずる場合があつた。この波長は伝送用の光波長とは異なるが、 $0.63\mu\text{m}$ における吸収はいわゆる非架橋酸素欠陥（Non Bridging Oxygen associated Hole Center: NBOHCと略す）の存在によると考えられており、この存在は光ファイバの耐水素特性を悪化させて該ファイバの長期安定性、信頼性の低下につながるものであるため光ファイバの実用化には重大な問題であつた。

本発明はこのような欠陥量の少ないコア用母材の作製方法を意図してなされたものである。

(5)

を脱水・還元剤ガスを含む不活性ガス雰囲気下、温度 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲内で加熱することにより脱水・還元処理した後透明化することとを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法に関する。

本発明における脱水・還元剤ガスとしては、 $\text{CCl}_4$ 及び $\text{O}_2$ からなるガス、 $\text{CO}$ 及び $\text{O}_2$ からなるガス、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ を用いることが特に好ましい。また $\text{CCl}_4$ 及び $\text{O}_2$ からなるガスの場合は、両者のモル濃度比が $0.5 \leq \text{O}_2/\text{CCl}_4 < 1$ の範囲内のものを用いる必要がある。また不活性ガスとしては $\text{He}$ ガスを用いることが好ましい。

本発明においては、VAD法その他の公知技術により作成したガラス微粒子堆積体（スート体）を還元性ガスと脱水剤ガスの共存雰囲気中で $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することにより該スート体を脱水処理する。この還元性ガスと脱水剤ガスの共存雰囲気とは、 $\text{CCl}_4$ と $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ と $\text{O}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 又は $\text{S}_2\text{Cl}_2$ のうちのいずれかと $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 等の不活性ガス、好ましくは $\text{He}$

(7)

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはコア用母材作製方法について、研究を重ね、該欠陥量と、コア用ガラス微粒子堆積体の加熱脱水処理時の雰囲気ガスの組成とに密接な関係があることを見出した。

即ち $\text{SiO}_2$ ガラスを高張力で繰引すると $0.63\mu\text{m}$ に大きな吸収が発生する。このメカニズムは未だ明確でないが、有力な説として母材中の $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ という結合が切れ、 $\equiv \text{Si}-\text{O}$ という欠陥を作りこれが $0.63\mu\text{m}$ 吸収となつて表れるという説がある。そこで、本発明者らはコア材中の $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 結合を少なくするためにVAD法でコア材（純 $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子堆積体）を作り、脱水、透明化処理するときガラス中の酸素含有量を減らすため還元雰囲気とすることを考えつき、本発明に到達した。

すなわち本発明は実質的に純粋な石英ガラスのコアを有する光ファイバ用母材を作製するにあたり、コア用の純石英ガラス微粒子堆積体を加熱により透明化する工程において、該堆積体

(6)

からなる雰囲気である。 $\text{CCl}_4$ と $\text{O}_2$ の場合は $0.5 \leq \text{O}_2/\text{CCl}_4 < 1$ の範囲内に両者の濃度を調整して行なうが、この理由は作用の項で説明する。

脱水処理に要する時間はスート体の大きさに応じて適当に選択することができる。加熱手段としては均熱炉、ゾーン炉のいずれによつてもよい。

以上の脱水処理の後に、該スート体を $1600^\circ\text{C}$ 程度の高温に加熱して透明化し、コア用透明ガラス体（コア用母材）を得る。このときの雰囲気は脱水処理の際の雰囲気と同じ或いは $\text{He}$ 等不活性ガスだけの雰囲気でも差しつかえない。

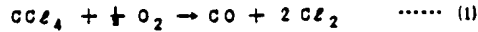
第1図(A)に均熱炉を用いる場合を示すが、炉心管22の内部にスート体25を収容しておき、ほぼスート体の全長にわたる長さを持つヒータ部24により加熱する。雰囲気ガスは導入口28より供給され、流量計26、バルブ27を経て排出口29により排気される。21は支持棒、23は炉である。

(8)

ゾーン炉を用いる場合は、第1図(B)に示すように炉心管22に収容したスート体25を所定の速度で引き上げ又は引き下げて、短いヒータ部24を有する炉23を通過させることにより加熱する。雰囲気ガス導入と排出は第1図(A)の場合と同様である。

#### 〔作用〕

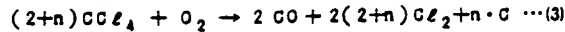
本発明の脱水工程における雰囲気ガスの作用を  $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$  からなる雰囲気の場合を例にして説明する。 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$  を加熱炉に導入すると、



上記(1)式のように還元剤となるCOガスが発生する。このときの  $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$  との比率は、流量比で下記(2)式の範囲内とすることが好ましい。

$$0.5 \leq \text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 1 \quad \cdots (2)$$

$\text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 0.5$  では下記(3)式のように反応して、C(カーボン)が析出してスートに堆積してしまう。



逆に  $\text{O}_2 / \text{CCl}_4 > 1$  では下記(4)式のように反応

(9)

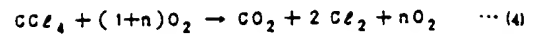
得られたコア用純  $\text{SiO}_2$  ガラス母材を電気抵抗炉で1900℃に加熱して10mmφに延伸した。この母材を第2図に示す構成の出発材1としてその外周部上に  $\text{SiO}_2$  のみからなる多孔質ガラス体2を形成した。3は合成用バーナである。この多孔質ガラス体部2に表3の条件で脱水、フッ素添加、透明化の加熱処理を施し透明ガラス化した。

表 3

処理工程	条件	温度	雰囲気：流量
第1回		1050℃	$\text{CCl}_2$ : 600cc/分 He : 15ℓ/分
第2回		1250℃	$\text{SF}_6$ : 1ℓ/分
第3回		1600℃	$\text{SF}_6$ : 1ℓ/分

得られた透明ガラス体を電気抵抗炉にて再度10mmφに延伸し上記と同様の方法でスス付し、再度表3の条件で脱水還元、フッ素添加、透明化の各処理を行なった。得られた純石英コア・フッ素添加クラッドからなる透明ガラス体を線

して、雰囲気中の  $\text{O}_2$  が過多になつてしまう。



このように脱水作用を有する  $\text{CCl}_2$  ガスと、還元作用のあるCOガスが共存する雰囲気中で脱水・透明化することによつて、ガラス中の酸素含有量が低減され従来品よりも線引後の欠陥量が少ない光ファイバが得られたと考えられる。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1

VAD法により作製したコア用純  $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子堆積体を第1図(B)に示すようなゾーン炉で表2の条件で、酸素流量  $x$  (cc/分) を種々変えて加熱処理した。

表 2

処理条件	温度	雰囲気：流量
脱水還元	1050℃	$\text{CCl}_4$ : 200cc/分 $\text{O}_2$ : $x$ cc/分 He : 10ℓ/分
透明化	1600℃	He : 10ℓ/分

(10)

速1000mm/分、張力10gで外径125μmのファイバに線引した。該ファイバの屈折率分布は第5図に示すものであつた。またそれぞれのファイバの0.63μmにおける吸収量  $\Delta\alpha$  と、コア脱水時の  $\text{O}_2$  流量  $x$  (cc/分) との関係を調べたところ、第4図に示すとおりであり、 $\text{CCl}_4 / \text{O}_2$  が1を越えると、急激に  $\Delta\alpha$  が増加することがわかる。なお、0.63μmにおける吸収量  $\Delta\alpha$  (dB/Km) は、第5図に示すように欠陥等のない純  $\text{SiO}_2$  の場合の伝送損失  $\alpha$  からの当該ファイバの伝送損失  $\gamma$  の増加量である。

##### 実施例2

実施例1と同様に作製したコア用ガラス微粒子堆積体の脱水、透明化を還元処理剤として「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」の代りに  $\text{SOCl}_2$  200cc/分を用いてその他の条件は表2と同じ行なつた。以下は実施例1と同様にして光ファイバ用母材を作製し、ファイバ化した。得られたファイバは  $\Delta\alpha = 1.0 \text{ dB/Km}$  であつた。

##### 実施例3

(11)

実施例 1 と同様に作製したコア用ガラス微粒子増成体の脱水・透明化を、還元処理剤として「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」の代わりに、 $\text{CO}$  500 cc/分、 $\text{Cl}_2$  600 cc/分を用いて、その他の条件は表 2 と同じで行なった。以下は実施例 1 と同様にして光ファイバ用母材を作製し、ファイバ化したところ、このものの  $\Delta\alpha$  は 1.5 dB/km であった。

#### 実施例 4

実施例 2、3 と同様に表 2 の条件のうち「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」のみを  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  200 cc/分に代え、その他は実施例 1 と同じにしてファイバを得た。このファイバの  $\Delta\alpha$  は 0.7 dB/km と非常に低いものであった。

#### 比較例 1

実施例 1 において、表 2 の「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」に代えて  $\text{Cl}_2$  600 cc/分を用いた以外は同じにしてファイバを得た。このものの  $\Delta\alpha$  は 3.0 dB/km と高かった。

#### 比較例 2

実施例 1 において、表 2 の「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」に代えて、 $\text{Cl}_2$  600 cc/分と  $\text{O}_2$  600 cc/分を用いて以外は同じにしてファイバを得た。このものの  $\Delta\alpha$  は 6.0 dB/km と非常に高かった。

以上のように本発明による還元・脱水処理を行つたコア用母材を用いた実施例 1～4 のファイバはいずれも 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収が低減されているが、従来の  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  雰囲気による比較例 1 は 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収が高く、さらに酸化雰囲気での脱水処理をした比較例 2 は 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収が非常に高い。この結果から本発明の方法が欠陥量の少ない光ファイバ用母材を製造できることは明らかである。

#### 〔発明の効果〕

本発明はコア用の純  $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子増成体を還元性雰囲気で加熱して脱水処理するので、ガラス中の酸素量が減り、0.63  $\mu\text{m}$  における吸収を少なくできるという利点がある。その結果、本発明は耐水素特性に優れた信頼性のある光ファイバ用母材を製造できる。

03

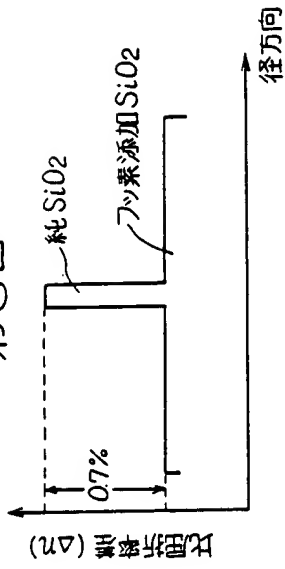
04

#### 4. 図面の簡単な説明

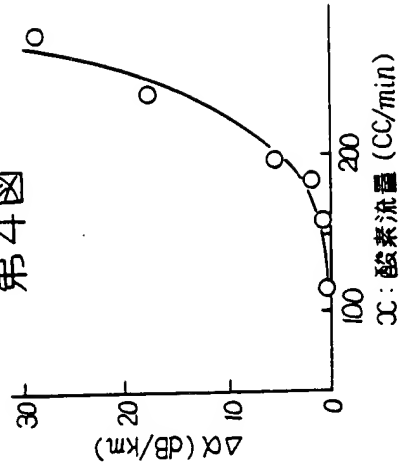
第 1 図(A)及び(B)は本発明の実施態様を説明する概略断面図であつて、第 1 図(A)は均熱炉の場合、同(B)はゾーン炉の場合を示す。第 2 図は本発明の実施例におけるクラッド部のスート付け工程の概略説明図であり、第 3 図は実施例 1 で得たファイバの屈折率分布構造を示す図である。第 4 図は実施例 1 におけるコア母材の脱水・還元処理工程で、酸素量 (cc/分) を変えて、 $\text{O}_2/\text{CCl}_4$  比を変えたときの、0.63  $\mu\text{m}$  での吸収量 ( $\Delta\alpha$ ) の変化を示す図であり、第 5 図は 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収量 ( $\Delta\alpha$ ) を説明する図である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤
代理人	平	石	利

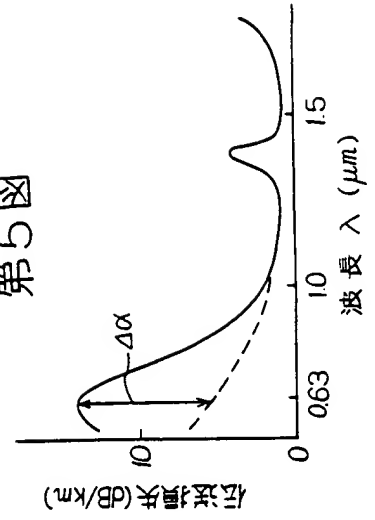
第3図



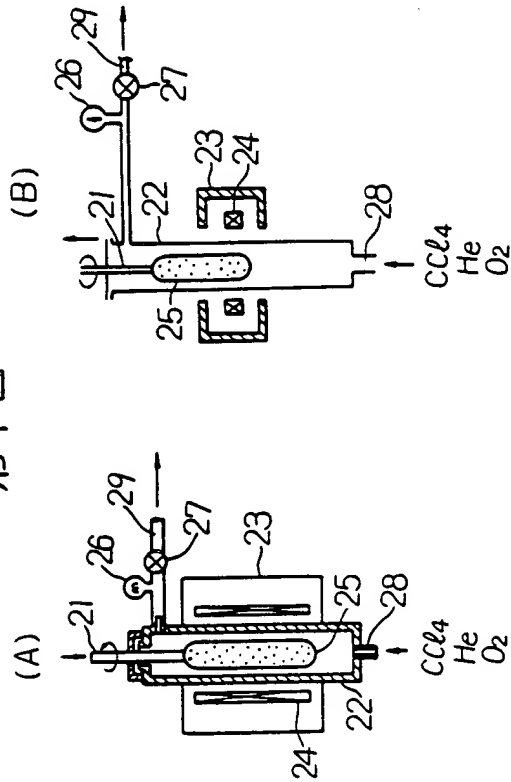
第4図



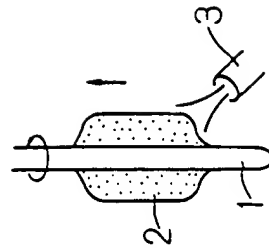
第5図



第1図



第2図



第1頁の続き

⑦発 明 者 田 中 豪 太 郎 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

~~HEI~~ HEI-164740/1  
Mandich 6-7

Mandich 9-10  
Serial No. 09/912,129  
Filed: 7/24/01

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-164740

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Co., Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA



Code: 451-62300  
Ref.: Mandich(SR)

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-164740

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 03 B 37/018  
G 02 B 6/00

Sequence Nos. for Office Use: Z-8821-4G  
A-7036-2H

Application No.: Hei 62[1987]-322955

Application Date: December 22, 1987

Publication Date: June 28, 1989

No. of Inventions: 1 (Total of 7 pages)

Examination Request: Not requested

METHOD FOR MANUFACTURING BASE MATERIAL FOR OPTICAL FIBER

Inventors: Hiroo Kanamori  
Yokohama Works,  
Sumitomo Electric  
Industries, Ltd.  
1 Taya-cho, Totsuka-ku,  
Yokohama-shi

Yoichi Ishiguro  
Yokohama Works,  
Sumitomo Electric  
Industries, Ltd.  
1 Taya-cho, Totsuka-ku,  
Yokohama-shi

Akira Urano  
Yokohama Works,  
Sumitomo Electric  
Industries, Ltd.  
1 Taya-cho, Totsuka-ku,  
Yokohama-shi

Uichi Oga  
Yokohama Works,  
Sumitomo Electric  
Industries, Ltd.  
1 Taya-cho, Totsuka-ku,  
Yokohama-shi

Kotaro Tanaka  
Yokohama Works,  
Sumitomo Electric  
Industries, Ltd.  
1 Taya-cho, Totsuka-ku,  
Yokohama-shi

Applicant:

Sumitomo Electric  
Industries, Ltd.  
5-15 Kitahama, Chuo-ku,  
Osaka-shi, Osaka-fu

Agents:

Akira Uchida,  
patent attorney,  
and 3 others

[There are no amendments to this patent.]

### Claims

1. A method for manufacturing base material for optical fibers, characterized by the base material for optical fibers having a core made of essentially pure silica glass, involving the operation step in which the pure silica glass fine-grain deposit is heated and vitrified, and after the deposit is subjected to a dewatering/reducing treatment by heating at a temperature of 900-1100°C in an inert gas atmosphere containing a dewatering/reducing gas, vitrification is carried out.

2. The method for manufacturing base material for optical fibers described in Claim 1, characterized by the fact that the dewatering/reducing gas comprises  $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$  with a molar concentration ratio in the range of  $0.5 \leq \text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 1$

3. The method for manufacturing base material for optical fibers described in Claim 1, characterized by the fact that the dewatering/reducing gas comprises  $\text{CO}$  and  $\text{Cl}_2$ .

4. The method for manufacturing base material for optical fibers described in Claim 1, characterized by the fact that the dewatering/reducing gas is  $\text{SOCl}_2$ .

5. The method for manufacturing base material for optical fibers described in Claim 1, characterized by the fact that the dewatering/reducing gas is  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

6. The method for manufacturing base material for optical fibers described in any of Claims 1-5, characterized by the fact that the inert gas is  $\text{He}$ .

## Detailed explanation of the invention

### Industrial application field

This invention pertains to a method for manufacturing base material for optical fibers. More specifically, this invention pertains to a method for manufacturing base material for the core of optical fibers, with said core being made of essentially pure silica glass.

### Prior art

Compared with the optical fibers having a core containing additives (usually  $\text{GeO}_2$ ) for adjusting its refractive index, the optical fibers having a core made of essentially pure silica ( $\text{SiO}_2$ ) glass have a smaller increase in the loss of transmission induced by radioactive rays or hydrogen. Consequently, they have a higher reliability for use as optical-fiber cables that can be applied in a radioactive environment or in an environment characterized by the danger of diffusion of hydrogen. In addition, since no additive is included in the core in the initial state, it is possible to suppress the Rayleigh scattering. As a result, it is possible to obtain an optical fiber with a low transmission loss.

Table I lists the specific examples of the structure of optical fibers made of a pure silica core. Using fluorine-doped silica glass ( $\text{F-SiO}_2$  glass) or a resin having a low refractive index as the clad, optical fibers having various structures can be formed.

Table I. Examples of structures of optical fibers having a pure silica core

番号 1	ファイバの種類 2	クラッド 3	コア径 4	コア・クラッド間の屈折率差 5
1	シングルモードファイバ 6	F-SiO <sub>2</sub> ガラス 8	4~10 μm	0.5~0.8%
2	ステップインデックスファイバ 7	F-SiO <sub>2</sub> ガラス 8	50~100 μm	0.5~1.0%
3	7	低屈折率樹脂 9	100~400 μm	1.0%以上 10

Key: 1 No.  
 2 Type of fiber  
 3 Clad  
 4 Core diameter  
 5 Difference in refractive index between core and clad  
 6 Single-mode fiber  
 7 Step-index fiber  
 8 F-SiO<sub>2</sub> glass  
 9 Low-refractive index resin  
 10 1.0% or higher

Problems to be solved by the invention

In the prior art, as a method for preparing the core portion of the optical fibers of this type with a good productivity, a deposit of fine grains of SiO<sub>2</sub> glass is formed by the flame hydrolysis reaction of the glass feed material using the VAD method or the like, followed by heating for dewatering and for vitrification.

However, for the optical fibers with a pure silica (referred to as pure SiO<sub>2</sub> hereinafter) core prepared using the base material manufactured using the aforementioned method, the absorption of light at a wavelength of 0.63 μm is significant.

This is a disadvantage. Although wavelength of  $0.63\ \mu\text{m}$  is different from the light wavelength for transmission, it is believed to be due to the presence of the nonbridging oxygen associated hole centers (abbreviated as NBOHC); this deteriorates the hydrogen-resistance characteristics, and causes degradation of the long-term stability and reliability of the optical fibers. Consequently, this is a major problem that hampers the practical use of the optical fiber.

The purpose of this invention is to solve the aforementioned problems of the conventional technology by providing a method for manufacturing base material for optical fibers with few such hole centers.

Means to solve the problems

In order to realize the aforementioned objective, the present inventors have performed extensive research on the method for manufacturing the base material for optical fibers. As a result of this research work, it was found that the amount of the hole centers is closely related to the composition of the atmosphere in the heating dewatering treatment of the deposit of the fine glass grains used for the core.

That is, when the  $\text{SiO}_2$  glass is drawn to a wire form under a high tension, a high absorption at  $0.65\ \mu\text{m}$  takes place. Although the mechanism has not yet been fully determined, a reasonable explanation is that as the bonds of  $\text{Si-O-Si}$  in the base material are cut to form  $\text{Si-O}$  hole centers, absorption at  $0.63\ \mu\text{m}$  takes place. In order to reduce the  $\text{Si-O-Si}$  in the core material, the present inventors found a method in which a reducing atmosphere with a

lower oxygen content is used when a core material (deposit of fine grains of pure  $\text{SiO}_2$  glass) formed using the VAD method is subjected to a dewatering/vitrification treatment. In this way, the present invention was reached.

That is, the present invention provides a method for manufacturing base material for optical fibers, characterized by the fact that when the base material for optical fibers having a core made of essentially pure silica glass, in the operation step in which the pure silica glass fine grain deposit is heated and vitrified, after the deposit is subjected to a dewatering/reducing treatment by heating at a temperature of 900-1100°C in an inert gas atmosphere containing a dewatering/reducing gas, vitrification is carried out.

16 According to this invention, the dewatering/reducing gas is a gas consisting of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$ , or a gas consisting of  $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$ . It is preferred that  $\text{SOCl}_2$  or  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  be used. When a gas mixture of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$  is used, it is necessary that the molar concentration be in the range of  $0.5 \leq \text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 1$ . Also, it is preferred that He gas is used as the inert gas.

27 According to this invention, the deposit of fine grains of glass prepared using the VAD method or other conventional technology (the soot body) is subjected to a dewatering treatment by heating at a temperature of 900-1100°C in an atmosphere containing both a reducing gas and a dewatering gas. The atmosphere containing both the reducing gas and dewatering gas is an atmosphere consisting of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ , or  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , mixed with He, Ar, or other inert gas, preferably He. In the case of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$ , the concentrations of the two ingredients should be adjusted to the range of

$0.5 \leq O_2 / CO_2 < 1$ . The reason for this requirement will be explained in the section on functions.

The time for the dewatering treatment can be selected appropriately corresponding to the size of the soot body. The heating means include a soaking furnace and zonal furnace. Either may be used.

After the aforementioned dewatering treatment, the soot body is heated at a temperature as high as about  $1600^{\circ}\text{C}$  for vitrification to form a transparent glass body used for the core (base material for core). In this case, the atmosphere may be identical to that in the dewatering treatment, or it may consist of He or some other inert gas alone.

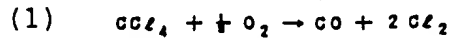
Figure 1(A) illustrates the case in which a soaking furnace is used. Soot body (25) is accommodated inside furnace core tube (22), and heating is performed by heater portion (24) having a length equal to the entire length of the soot body. The atmosphere gas is fed through inlet (28), and the gas is exhausted from outlet (29) after passing through flowmeter (26) and valve (27). (21) represents a supporting rod, and (25) represents the furnace.

When a zonal furnace is used, as shown in Figure 1(B), soot body (25) accommodated in furnace core tube (22) is pulled up or pushed down at a prescribed speed to pass through furnace (23) having a short heater portion (24) while being heated. Feeding and exhaustion of the atmosphere gas are performed the same as in Figure 1(A).



## Function

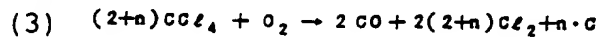
The function of the atmosphere gas in the dewatering step in this invention can be explained with reference to an atmosphere consisting of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$  as an example. When  $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$  are fed into the heating furnace, the following reaction takes place:



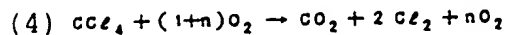
As a result, CO gas, a reducing agent, is generated as shown in said equation (1). In this case, the ratio of the flow rate of  $\text{CCl}_4$  to  $\text{O}_2$  is preferably within the following range:

$$(2) \quad 0.5 \leq \text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 1$$

When  $\text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 0.5$ , the reaction represented by the following equation (3) takes place, and C (carbon) is deposited to form the soot.



On the other hand, when  $\text{O}_2 / \text{CCl}_4 > 1$ , the reaction takes place as in the following equation (4), and the amount of  $\text{O}_2$  in the atmosphere becomes excessive.



By means of the atmosphere containing both the  $\text{Cl}_2$  gas having a dewatering function and CO gas having a reducing function, dewatering and vitrification take place, and the content of oxygen in the glass is reduced. Consequently, for the optical fiber prepared by wire drawing, there are fewer hole centers.

## Application examples

Application Example 1

As shown in Figure 1(B) and under conditions of the zonal furnace listed in Table II, the deposit of fine grains of pure  $\text{SiO}_2$  glass prepared using the VAD method was subjected to a heat treatment at various oxygen flow rates  $x$  (cc/min).

Table II

处理 1	条件 2	温度 3	雰囲気：流量 4
脱水還元 5		1050℃	$\text{CCl}_4$ : 200 cc/分 7 $\text{O}_2$ : $x$ cc/分 7 $\text{He}$ 10 cc/分 7
透明化 6		1600℃	$\text{He}$ 10 cc/分 7

Key: 1 Treatment  
 2 Conditions  
 3 Temperature  
 4 Atmosphere: flow rate  
 5 Dewatering/reducing  
 6 Vitrification  
 7 Min

The obtained pure silica glass base material used for the core was heated at 1900°C in an electric resistance furnace, and was drawn to 10 mm in diameter. The base material was used as

feed material (1) for the structure shown in Figure 2 to form porous glass body (2) with its peripheral portion made of  $\text{SiO}_2$  alone. (3) represents a burner for synthesis. Under the conditions listed in Table III, said porous glass body (2) was subjected to dewatering, fluorine doping, and heat treatment for vitrification to form a transparent glass.

Table III

1 处理工程	2 条件	3 温度	4 雰囲気：流量
第 1 回 5		1050℃	$\text{Cl}_2$ : 600cc/分8 He : 15g/分8
第 2 回 6		1250℃	$\text{SF}_6$ : 1g/分8
第 3 回 7		1600℃	$\text{SF}_6$ : 1g/分8

Key: 1 Treatment step  
 2 Conditions  
 3 Temperature  
 4 Atmosphere: flow rate  
 5 First round  
 6 Second round  
 7 Third round  
 8 Min

The obtained vitrified glass body was drawn again in an electric resistance furnace to 100 mm in diameter, followed by the attachment of soot using the same method as above. Under the conditions listed in Table III, dewatering/reducing, fluorine

doping, and vitrification treatment were performed. From the obtained transparent glass body having a pure silica core and a fluorine-doped clad, a 125- $\mu$ m-diameter wire was drawn at a linear speed of 100 m/min and a tension of 10 g. The refractive index distribution of this fiber is shown in Figure 3. Also, the relationship between the absorption  $\Delta\alpha$  of the optical fibers at 0.63  $\mu$ m and the O<sub>2</sub> flow rate (cc/min) in the case of core dewatering was studied, with the results shown in Figure 4. When the ratio of CCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> becomes larger than unity,  $\Delta\alpha$  rises rapidly. Also, the absorption  $\Delta\alpha$  (dB/km) at 0.63  $\mu$ m corresponds to the increment in the transmission loss of the optical fibers in relation to the transmission loss of the pure SiO<sub>2</sub> free of hole centers as shown in Figure 5.

#### Application Example 2

The operation was performed under the same conditions as those listed in Table II, except that for dewatering and vitrification of the deposit of fine grains of glass used for the core prepared in the same way as in Application Example 1, 200 cc/min of SOCl<sub>2</sub> in place of "CCl<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>" were used as the reducing processing agent. In the same way as in Application Example 1, a base material for optical fibers was prepared, then fibers were formed. The obtained fibers had  $\Delta\alpha$  of 1.0 dB/km.

#### Application Example 3

The operation was performed under the same conditions as those listed in Table II, except that for dewatering and

vitrification of the deposit of fine grains of glass used for the core prepared in the same way as in Application Example 1, 300 cc/min of CO and 600 cc/min of  $\text{Cl}_2$  in place of " $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$ " were used as the reducing processing agent. In the same way as in Application Example 1, a base material for optical fibers was prepared, forming fibers. The obtained fibers had a  $\Delta\alpha$  of 1.5 dB/km.

#### Application Example 4

The operation was performed in the same way as in Application Examples 2 and 3 and under the conditions listed in Table II, except that 200 cc/min of  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in place of " $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$ " were used. In the same way as in Application Example 1, a base material for optical fibers was prepared, forming fibers. The obtained fibers had a  $\Delta\alpha$  as low as 0.7 dB/km.

#### Comparative Example 1

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that 600 cc/min of  $\text{Cl}_2$  in place of " $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$ " were used. The obtained fiber had a  $\Delta\alpha$  as high as 30 dB/km.

#### Comparative Example 2

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that 600 cc/min of  $\text{Cl}_2$  and 600 cc/min of  $\text{O}_2$  in place of " $\text{CCl}_4$  and  $\text{O}_2$ " were used. The obtained fiber had  $\Delta\alpha$  as high as 60 dB/km.

As explained in the above, using the base material for the core prepared by a dewatering/reducing treatment, it is possible to reduce the absorption at  $0.63\text{ }\mu\text{m}$  for all of the fibers in Application Examples 1-4. On the other hand, for the optical fibers prepared in Comparative Example 1 using a conventional  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  atmosphere, the absorption at  $0.63\text{ }\mu\text{m}$  is high. For the optical fiber prepared in Comparative Example 2 in which a dewatering treatment is carried out in an oxidative atmosphere, the absorption at  $0.63\text{ }\mu\text{m}$  is very high. Consequently, it can be seen that the method of this invention can manufacture base material for optical fiber with few hole centers.

#### Effect of the invention

According to this invention, the deposit of fine grains of pure  $\text{SiO}_2$  glass is heated in a reducing atmosphere for a dewatering treatment. Consequently, the content of oxygen in the glass can be reduced, and the absorption at  $0.63\text{ }\mu\text{m}$  can be lowered. As a result, the method of this invention can manufacture highly reliable base material for optical fibers with excellent hydrogen resistance characteristics.

#### Brief description of the figures

Figures 1(A) and (B) are schematic diagrams illustrating the embodiment of this invention. Figure 1(A) shows the case in which a soaking furnace is used. Figure 1(B) shows the case in which a zonal furnace is used. Figure 2 is a diagram schematically illustrating the step of attachment of soot of the clad portion in an application example of this invention. Figure 3 is a

diagram illustrating the refractive-index distribution of the optical fiber obtained in Application Example 1. Figure 4 is a diagram illustrating the variation in the absorption ( $\Delta\alpha$ ) at  $0.63\ \mu\text{m}$  when the oxygen amount (x cc/min) and the ratio of  $\text{O}_2/\text{CCl}_4$  were changed. Figure 5 is a diagram illustrating the absorption ( $\Delta\alpha$ ) at  $0.63\ \mu\text{m}$ .

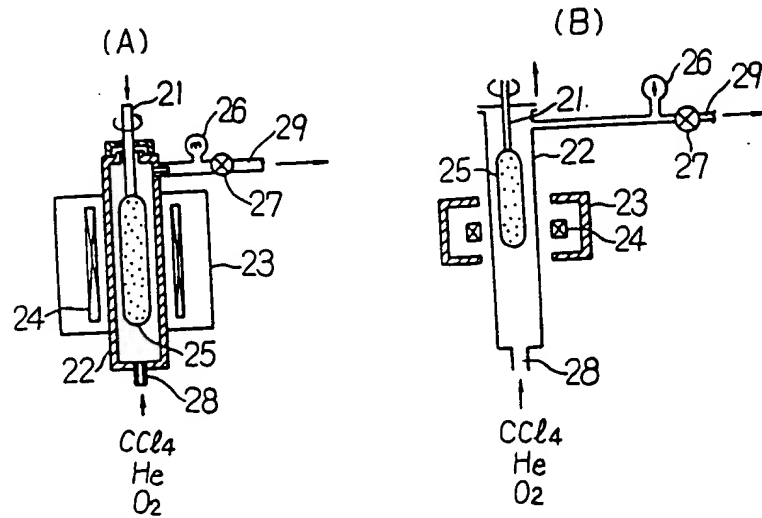


Figure 1

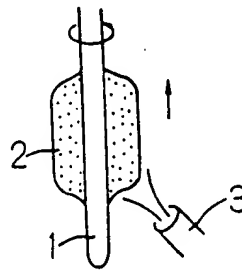


Figure 2

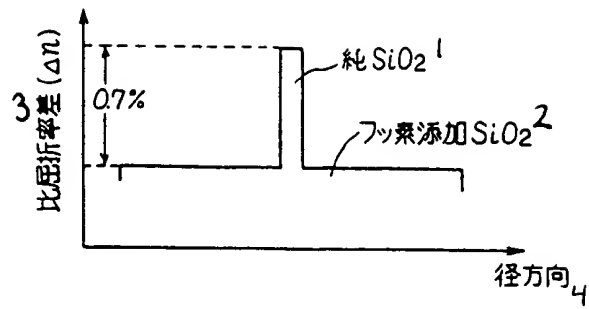


Figure 3

Key: 1 Pure SiO<sub>2</sub>  
 2 Fluorine-doped SiO<sub>2</sub>  
 3 Difference in specific refractive index  
 4 Radial direction

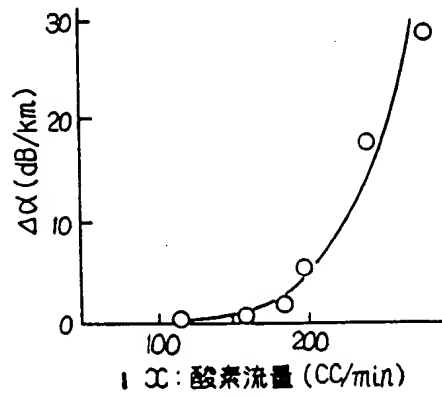


Figure 4

Key: 1 Flow rate of oxygen



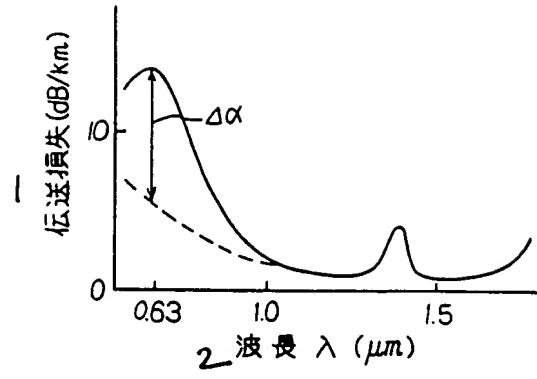


Figure 5

Key: 1      Loss in transmission  
       2      Wavelength